BEST AVAILABLE COPY

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 26. April 2001 (26.04.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 01/28506 A1

(51) Internationale Patentklassifikation7:

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP00/10134

A61K 7/06

(22) Internationales Anmeldedatum:

14. Oktober 2000 (14.10.2000)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

- (30) Angaben zur Priorität: 199 50 711.2 21. Oktober 1999 (21.10.1999) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): WELLA AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; RP, Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JAHEDSHOAR, Mehrdad [US/US]; 4376 North Willow Glen Str., Calabasas, CA 91302 (US). IMPERIAL, Jennifer [US/US]; 19211 Haynes Street No. 9, Reseda, CA 91335 (US). SCHMENGER, Jürgen [DE/DE]; Heinrich-Rühl-Strasse 38a, 64331 Weiterstadt (DE). STEINBRECHT, Karin [DE/DE]; Steinbruchweg 15, 64372 Ober-Ramstadt (DE). ABELS, Wilhelm [DE/US]; 445 Canyon Crest Drive, Simi Valley, CA 93065 (US).

- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, C7, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der f
 ür Änderungen der Anspr
 üche geltenden Frist; Ver
 öffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

- (54) Title: TRANSPARENT WATER-IN-SILICON HAIR CONDITIONING AGENT
- (54) Bezeichnung: KLARES WASSER-IN-SILIKONÖL HAARKONDITIONIERMITTEL
- (57) Abstract: The invention relates to an optically clear, transparent or translucent hair conditioning agent, in the form of a water-insilicon oil emulsion. Said agent contains a silicon surfactant, a hydrophobic, non-surfactant silicon compound, present in the agent in liquid form, a hair-conditioning compound which contains an alkaline or cationic nitrogen atom, a non-ionic surfactant devoid of silicon, a polyvalent alcohol and an electrolyte. The agent can be used as a leave-in hair conditioning treatment or as a hair conditioning rinse.
- (57) Zusammenfassung: Es wird ein optisch klares, transparentes oder durchscheinendes Haarkonditioniermittel in Form einer Wasser-in-Silikonöl Emulsion beschrieben, mit einem Gehalt an einem Silikontensid, einer in dem Mittel in flüssiger Form vorliegenden hydrophoben, nicht-tensidischen Silikonverbindung, einer ein basisches oder kationisches Stickstoffatom enthaltenden haarkonditionierenden Verbindung, einem nichtionischen, silikonfreien Tensid, einem mehrwertigen Alkohol sowie einem Elektrolyt. Das Mittel ist als Leave-in Haarkur oder als Haarspülung anwendbar.



PCT/EP00/10134

15

20

25

30

Beschreibung

Klares Wasser-in-Silikonöl Haarkonditioniermittel

Gegenstand der Erfindung ist ein Haarkonditioniermittel, welches insbesondere als Leave-in Haarkur oder als Haarspülung anwendbar ist, in Form eines optisch klaren, transparenten oder zumindest durchscheinenden Produktes vorliegt und einen Gehalt an einem Silikontensid, einer in dem Mittel in flüssiger Form vorliegenden hydrophoben, nicht-tensidischen Silikonverbindung, einer ein basisches oder kationisches Stickstoffatom enthaltenden haarkonditionierenden Verbindung sowie einem nichtionischen, silikonfreien Tensid aufweist.

Übliche haarkonditionierende Präparate wie Rinse-off Kuren oder Leave-on Treatments sind in der Regel auf der Basis von wässrigen Emulsionen formuliert. Wesentliche Inhaltsstoffe sind kationaktive Substanzen wie z.B. kationische Tenside, hydrophobe Substanzen wie z.B. Fettalkohole und andere Ölkomponenten. Emulgatoren, sowie weitere spezifische Wirk- und Duftstoffe. Die wichtigsten Bestandteile sind dabei kationische Tenside, Fettalkohole und Emulgatoren. Einen Überblick über den prinzipiellen Aufbau von Kurspülungen und Haarkuren gibt Schrader, 'Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika', 2. Auflage, 1989, Seiten 728 bis 737. Hauptaufgaben der Konditioniermittel sind die Verbesserung der Frisierbarkeit, der Kämmbarkeit, des Glanzes und des Griffs des behandelten Haares. Die behandelten Haare fühlen sich häufig etwas schwerer und belasteter an, was nicht immer erwünscht ist. Die herkömmlichen O/W-Haarkuremulsionen sind darüberhinaus normalerweise milchig-weiß und undurchsichtig. Wünschenswert sind Produkte, welche in einer optisch ansprechenderen Form vorliegen und klar, durchsichtig oder zumindest durchscheinend sind. Verschiedene Formen klarer Haarkurmittel sind zwar bekannt und beispielsweise beschrieben in E. Flick, "Cosmetic and Toiletry Formulations", Second Edition Volume 2, Seiten 373 ff. Diese klaren Haarkurmittel sind auf Basis von verdickend wirkenden Polymeren wie z.B. Cellulosederivaten (Handelsnamen Natrosol®, Methocel®),

15

20

25

hochmolekularen Chitosanderivaten (Handelsname Kytamer® PC), komplexen Polysacchariden (Handelsnamen Karaya Gum, Tragant, Jaguar® Typen, Keltrol® Typen) und Acrylsäurepolymerisaten hergestellt. Alle diese beschriebenen klaren Haarkurmittel haben den großen Nachteil, dass die Pflegewirkung so schwach ist, dass sie bei weitem nicht diejenige eines klassischen Haarkurmittels auf Basis von Mischungen von Fettalkoholen und quaternären Tensiden erreicht. Außerdem ist die Verteilbarkeit dieser klaren Produkte schlechter als diejenige der herkömmlichen O/W-Haarkuremulsionen. Diese, nach dem Stand der Technik bekannten klaren Haarkurmittel verkaufen sich deshalb auf dem Markt schlechter als die Standardkuren.

Es bestand somit die Aufgabe, ein Mittel zur Verfügung zu stellen, welches die typischen, an ein Haarkonditioniermittel zu stellenden Anforderungen hinsichtlich Haarkonditionierung und Verteilbarkeit erfüllt und gleichzeitig in einer optisch ansprechenden, insbesondere optisch klaren oder zumindest durchscheinenden Form vorliegt.

Es wurde nun gefunden, dass die Aufgabe gelöst wird durch ein Haarkonditioniermittel der nachfolgend beschriebenen Zusammensetzung. Gegenstand der Erfindung ist ein optisch klares, transparentes oder durchscheinendes Haarkonditioniermittel in Form einer Wasser-in-Silikonöl Emulsion mit einem Gehalt an (A) mindestens einem Silikontensid, ausgewählt aus Siloxan/Polyoxyalkylen Copolymeren

- (B) mindestens einer, in dem Mittel in flüssiger Form vorliegenden hydrophoben, nicht-tensidischen Silikonverbindung,
- (C) mindestens einer ein basisches oder kationisches Stickstoffatom enthaltenden haarkonditionierenden Verbindung,
- (D) mindestens einem nichtionischen, silikonfreien Tensid und
- (E) 15 bis 50 Gew.% Wasser,
- 30 (F) 15 bis 50 Gew.% mindestens eines mehrwertigen Alkohols und
 - (G) mindestens einem Elektrolyt.

Die gesamte Silikonölphase macht vorzugsweise weniger als 40, besonders bevorzugt weniger als 20 Gew.% und die wässrige Phase macht vorzugsweise mehr als 60, besonders bevorzugt mehr als 80 Gew.% der Gesamtzusemmensetzung aus. Das Mittel erfüllt die an ein Haarkonditioniermittel hinsichtlich Konditionierwirkung zu stellenden Anforderungen in bester Weise. Das Mittel ist auf dem Haar gut verteilbar. Das Haar ist nach der Behandlung sowohl im feuchten als auch im trockenen Zustand merkbar glatter und weicher. Das Haar ist besser kämm- und frisierbar; entwirrt und glänzend. Darüberhinaus ermöglicht die erfindungsgemäße Kombination, dass das Mittel in einer optisch ansprechenden, klaren Formulierung konfektioniert werden kann, was wiederum die vorteilhafte Abpackung in einem transparenten Behälter, beispielsweise aus Glas oder durchsichtigem Kunststoff, z.B. Polyethylen, Polypropylen oder Polyethylenterephtalat ermöglicht.

15

20

25

Das Silikontensid (A) ist in dem erfindungsgemäßen Mittel vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 10, besonders bevorzugt von 0,1 bis 5, ganz besonders bevorzugt von 0,4 bis 2 Gew.% enthalten. Geeignete Silikone sind Siloxan/Polyoxyalkylen Copolymere. Dies sind Siloxane mit Polyalkylenoxidgruppen, insbesondere Silikone, die mit Polypropylenoxid, Polyethylenoxid oder deren Gemischen modifiziert sind. Die Alkylenoxidgruppen können dabei seitenständig oder endständig sein oder es kann sich um lineare Polydimethylsiloxan/Polyalkylenoxid Blockcopolymere handeln. Die mit Alkylenoxiden modifizierten Siloxane tragen die INCI-Bezeichnung Dimethicone Copolyol. Bevorzugte Silikontenside sind solche der allgemeinen Formel (I)

$$A-B_x-D_v-A$$
 (I)

wobei A für die monofunktionelle Gruppe R₂R¹SiO_{1/2} steht,
B für die difunktionelle Gruppe R₂SiO steht,
D für die difunktionelle Gruppe RR¹SiO steht,

R unabhängig voneinander für H, C1-C6-Alkyl oder Aryl,vorzugsweise für H oder C1-C4-Alkyl, besonders bevorzugt für Methyl steht,

R¹ für eine Oxyyalkylen enthaltende Gruppe, Wasserstoff oder Methyl steht, x für eine Zahl von 10 bis 1000, vorzugsweise von 10 bis 500, besonders bevorzugt von 20 bis 200 steht und

v für eine Zahl von 0 bis 100, vorzugsweise 1 bis 50 steht,

unter der Maßgabe, daß die Verbindung mindestens eine Oxyalkylen enthaltende Gruppe R¹ enthält.

Die Gruppe -R¹ steht vorzugsweise für eine Gruppe der allgemeinen Formel (II)
-R²(OC_nH_{2n})_mR³ (II)

wobei R² eine divalente Gruppe ist, welche die Oxyalkyleneinheit an die Siloxankette bindet, vorzugsweise C_pH_{2p} mit p gleich 2-8, vorzugsweise 2-6, besonders bevorzugt 3-6;

R³ eine monofunktionelle Endgruppe für die Oxyalkyleneinheit ist, beispielsweise H, OH, C1-C6-Alkyl, Aryl, C1-C6-Alkoxy, C1-C6-Acyloxy, vorzugsweise OH;

n eine Zahl von 2 bis 4, vorzugsweise 2 oder 3 ist und
 m eine Zahl von mindestens eins ist, wobei die Summe von m für alle
 Oxyalkylengruppen ungefähr 10 oder größer ist.

Geeignete Silikontenside sind im Handel erhältlich, beispielsweise DC 3225 C, DC Q2-5220, DC 193, DC 190 oder DC Q4-3667 von Dow Corning, Silwel L-7200 von OSI Specialties, Abil B8830, Abil B8851, Abil B8863 oder Abil EM97 von

Goldschmidt, SF-1188 von General Electric oder KF353A von Shin Etsu.

Die hydrophobe, nicht-tensidische Silikonverbindung (B) ist in einer Menge von vorzugsweise 5 bis 30 Gew.%, besonders bevorzugt von 7,5 bis 25, ganz besonders bevorzugt von 10 bis 20 Gew.% enthalten. Prinzipiell sind alle Silikonverbindungen geeignet, die haarkonditionierende Eigenschaften haben und in der wässrigen Phase unlöslich sind. Hierbei können die Silikonverbindungen leicht flüchtig und niedermolekular oder schwer flüchtig und hochmolekular sein. In einer bevorzugten Ausführungsform ist sowohl mindestens ein niedermolekulares, leicht-flüchtiges als auch mindestens ein hochmolekulares, nicht- oder schwerflüchtiges Silikon enthalten. Nichtflüchtige Silikone im Sinne dieser Anmeldung sind Silikone

10

15

mit keinem oder nur geringem Dampfdruck bei normalen Umgebungsbedingungen (1 Atmosphäre, 25 °C). Diese Silikone verbleiben auf dem Haar, nachdem sie aufgebracht wurden. Flüchtige Silikone dagegen verdampfen nach der Aufbringung auf das Haar bei normalen Umgebungsbedingungen in einem Zeitraum von typischerweise ca. 2 Stunden. Bei dem hochmolekularen Silikon kann es sich aber auch um Silikonharze (silicone resin, silicone gum) handeln. welche in einem niedermolekularen, flüssigen Silikon gelöst sind. Die niedrigmolekularen Silikonöle haben eine Viskosität von vorzugsweise 100 bis 1.000 mPa s, die hochmolekularen Silikonöle von über 1.000 bis 2.000.000 mPa s bei 25°C, gemessen mit einem Haake Rotationsviskosimeter Typ VT 501 bei einer Schergeschwindigkeit von 12,9 pro Sekunde. Als hydrophobe Silikone kommen generall cyclische Polydimethylsiloxane (INCI-Bezeichnung: Cyclomethicone), wie z.B. Octamethylcyclotetrasiloxan und Decamethylcyclopentasiloxan, lineare Polydimethylsiloxane (INCI-Bezeichnung: Dimethicone), Polydiethylsiloxane, phenylsubstituierte Siloxane (INCI-Bezeichnung: Phenyltrimethicone), Polymethylphenylsiloxane, hydroxysubstituierte Siloxane (INCI-Bezeichnung: Dimethiconol) oder deren Gemische in Betracht.

Die stickstoffhaltige, haarkonditionierende Verbindung (C) ist in einer Menge von
 vorzugsweise 0,01 bis 10, besonders bevorzugt von 0,1 bis 5, ganz besonders bevorzugt von 0,2 bis 3 Gew.% enthalten. Die haarkonditionierende Verbindung ist eine Substanz, die auf Grund von primären, sekundären, tertiären oder quaternären Amingruppen eine Substantivität zu menschlichem Haar aufweist.
 Geeignete haarkonditionierende Verbindungen sind ausgewählt aus kationischen
 Tensiden, betainischen Tensiden, amphoteren Tensiden, kationischen Polymeren, kationisch derivatisierten Proteinen oder Proteinhydrolysaten, Betain und stickstoffhaltigen Silikonverbindungen. Besonders bevorzugt ist sowohl mindestens ein kationisches, silikonfreies Tensid als auch mindestens eine stickstoffhaltige Silikonverbindung in dem erfindungsgemäßen Mittel enthalten.

Geeignete kationaktive Tenside sind Tenside, welche eine quaternäre

Ammoniumgruppe enthalten. Dabei kann es sich um kationische oder um

amphotere, betainische Tenside handeln. Besonders bevorzugt als kationaktiver

Stoff (A) sind kationische Tenside. Geeignete kationische Tenside enthalten

Aminogruppen oder quaternisierte hydrophile Ammoniumgruppen, welche in

Lösung eine positive Ladung tragen und durch die allgemeine Formel (III)

dargestellt werden können,

$N^{(+)}R^{1}R^{2}R^{3}R^{4}X^{(-)}$ (III)

10

15

5

wobei R1 bis R4 unabhängig voneinander aliphatische Gruppen, aromatische Gruppen, Alkoxygruppen, Polyoxyalkylengruppen, Alkylamidogruppen, Hydroxyalkylgruppen, Arylgruppen oder Alkarylgruppen mit jeweils 1 bis 22 C-Atomen bedeuten und X⁽⁻⁾ ein kosmetisch verträgliches Anion darstellt, beispielsweise ein Halogen, Acetat, Phosphat, Nitrat oder Alkylsulfat, vorzugsweise ein Chlorid. Um die tensidischen Eigenschaften zu gewährleisten, ist weist mindestens einer der Reste R1 bis R4 mindestens 8 C-Atome auf. Die aliphatischen Gruppen können zusätzlich zu den Kohlenstoffatomen und den Wasserstoffatomen auch Querverbindungen oder andere Gruppen wie z.B. weitere Aminogruppen enthalten.

20

25

Beispiele für geeignete kationische Tenside sind die Chloride oder Bromide von Alkyldimethylbenzylammoniumsalzen, Alkyltrimethylammoniumsalzen, beispielsweise Cetyltrimethylammoniumchlorid oder -bromid, Tetradecyltrimethylammoniumchloride oder -bromide, die Dialkyldimethylammoniumchloride oder -bromide, Alkylpyridiniumsalze, beispielsweise Lauryl- oder Cetylpyridiniumchlorid, Alkylamidoethyltrimethylammoniumethersulfate sowie Verbindungen mit kationischem Charakter wie Aminoxide, beispielsweise Alkylmethylaminoxide oder Alkylaminoethyldimethylaminoxide. Besonders bevorzugt sind Cetyltrimethylammoniumchlorid, das beispielsweise in Form einer 26prozentigen wässrigen Lösung unter der Handelsbezeichnung Dehyquart® A von der Firma Cognis und unter der Handels-

WO 01/28506 PCT/EP00/10134

7

bezeichnung Genamin® CTAC von der Firma Clariant sowie in Form einer 50prozentigen Lösung in Isopropanol unter der Handelsbezeichnung Arquad® 16-50 von der Firma Akzo Nobel vertrieben wird.

Geeignete amphotere Tenside sind Derivate aliphatischer quatern\u00e4rer Ammonium-, Phosphonium- und Sulfoniumverbindungen der Formel (IV)

wobei R5 eine geradkettige oder verzweigtkettige Alkył-, Alkenyl- oder Hydroxy-alkylgruppe mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen und 0 bis etwa 10 Ethylenoxideinheiten und 0 bis 1 Glycerineinheit darstellt; Y eine N-, P- oder S-haltige Gruppe ist; R6 eine Alkyl- oder Monohydroxyalkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen ist; x gleich 1 ist, falls Y ein Schwefelatom ist und x gleich 2 ist, wenn Y ein Stickstoffatom oder ein Phosphoratom ist; R7 eine Alkylen- oder Hydroxyalkylengruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist und Z⁽⁻⁾ eine Carboxylat-, Sulfat-, Phosphonat- oder Phosphatgruppe darstellt.

20

25

30

15

Andere amphotere Tenside wie Alkylbetaine sind ebenso geeignet für das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel. Beispiele für Betaine umfassen C8- bis C18-Alkylbetaine wie Cocodimethylcarboxymethylbetain, Lauryldimethylcarboxymethylbetain, Lauryldimethylcarboxymethylbetain, Cetyldimethylcarboxymethylbetain, Oleyldimethylgammacarboxypropylbetain und Lauryl-bis(2-hydroxypropyl)-alphacarboxyethylbetain; C8- bis C18-Sulfobetaine wie Cocodimethylsulfopropylbetain, Stearyldimethylsulfopropylbetain, Lauryldimethylsulfoethylbetain, Laurylbis-(2-hydroxyethyl)sulfopropylbetain; die Carboxylderivate des Imidazols, die C8- bis C18-Alkyldimethylammoniumacetate, die C8- bis C18-Alkyldimethylcarbonylmethylammoniumsalze sowie die C8- bis C18-Fettsäurealkylamidobetaine wie beispielsweise das Kokosfettsäureamidopropylbetain, welches beispielsweise in Form einer

10

15

20

30%igen wäßrigen Lösung unter der Handelsbezeichnung Tego® Betain L7 von der Firma Goldschmidt AG vertrieben wird und das N-Kokosfettsäureamidoethyl-N-[2-(carboxymethoxy)ethyl]-glycerin (CTFA-Name: Cocoamphocarboxyglycinate), welches z.B. in Form einer 50%igen wäßssrigen Lösung unter der Handelsbezeichnung Miranol® C2M von der Firma Miranol Chemical Co. Inc. vertrieben wird.

Bei den geeigneten kationaktiven Polymeren handelt es sich vorzugsweise um haarfestigende oder um haarkonditionierende Polymere. Geeignete kationaktive Polymere enthalten vorzugsweise quaternäre Amingruppen. Die kationischen Polymere können Homo- oder Copolymere sein, wobei die quaternären Stickstoffgruppen entweder in der Polymerkette oder vorzugsweise als Substituent an einem oder mehreren der Monomeren enthalten sind. Die Ammoniumgruppen enthaltenden Monomere können mit nicht kationischen Monomeren copolymerisiert sein. Geeignete kationische Monomere sind ungesättigte, radikalisch polymerisierbare Verbindungen, welche mindestens eine kationische Gruppe tragen, insbesondere ammoniumsubstituierte Vinylmonomere wie z.B. Trialkylmethacryloxyalkylammonium, Trialkylacryloxyalkylammonium, Dialkyldiallylammonium und quaternäre Vinylammoniummonomere mit cyclischen, kationische Stickstoffe enthaltenden Gruppen wie Pyridinium, Imidazolium oder quaternäre Pyrrolidone, z.B. Alkylvinylimidazolium, Alkylvinylpyridinium, oder Alyklvinylpyrrolidon Salze. Die Alkylgruppen dieser Monomere sind vorzugsweise niedere Alkylgruppen wie z.B. C1- bis C7-Alkylgruppen, besonders bevorzugt C1- bis C3-Alkylgruppen.

Die Ammoniumgruppen enthaltenden Monomere k\u00f6nnen mit nicht kationischen Monomeren copolymerisiert sein. Geeignete Comonomere sind beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid, Alkyl- und Dialkylacrylamid, Alkyl- und Dialkylmethacrylamid, Alkylacrylat, Alkylmethacrylat, Vinylcaprolacton, Vinylcaprolactam, Vinylpyrrolidon, Vinylester, z.B. Vinylacetat, Vinylalkohol, Propylenglykol oder
 Ethylenglykol, wobei die Alkylgruppen dieser Monomere vorzugsweise C1- bis C7-Alkylgruppen, besonders bevorzugt C1- bis C3-Alkylgruppen sind.

- Geeignete Polymere mit quaternären Amingruppen sind beispielsweise die im CTFA Cosmetic Ingredient Dictionary unter den Bezeichnungen Polyquaternium beschriebenen Polymere wie Methylvinylimidazoliumchlorid/vinylpyrroliden
- Copolymer (Polyquaternium-16) oder quaternisiertes Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat Copolymer (Polyquaternium-11) sowie quaternäre Silikonpolymere bzw. -oligomere wie beispielsweise Silikonpolymere mit quaternären Endgruppen (Quaternium-80).
- 10 Von den kationischen Polymeren, die in dem erfindungsgemäßen Mittel enthalten sein können, ist z.B. Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylatmethosulfat Copolymer, das unter den Handelsbezeichnungen Gafquat® 755 N und Gafquat® 734 von der Firma ISP vertrieben wird und von denen das Gafquat® 734 besonders bevorzugt ist, geeignet. Weitere kationische Polymere sind beispielsweise das von der Firma BASF, Deutschland unter dem Handelsnamen 15 LUVIQUAT® HM 550 vertriebene Copolymer aus Polyvinylpyrrolidon und Imidazoliminmethochlorid, das von der Firma Calgon/USA unter dem Handelsnamen Merquat® Plus 3300 vertriebene Terpolymer aus Dimethyldiallylammoniumchlorid, Natriumacrylat und Acrylamid, das von der Firma ISP/USA unter dem Handelsnamen Gaffix® VC 713 vertriebene Terpolymer aus Vinyl-20 pyrrolidon. Dimethylaminoethylmethacrylat und Vinylcaprolactam und das von der Firma ISP unter dem Handelsnamen Gafquat® HS 100 vertriebene Vinylpyrrolidon/Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid Copolymer.
- Geeignete kationische Polymere, die von natürlichen Polymeren abgeleitet sind, sind kationische Derivate von Polysacchariden, beispielsweise kationische Derivate von Cellulose, Stärke oder Guar. Geeignet sind weiterhin Chitosan und Chitosanderivate. Kationische Polysaccharide haben die allgemeine Formel (V)

G ist ein Anhydroglucoserest, beispielsweise Stärke- oder Celluloseanhydroglucose;

B ist eine divalente Verbindungsgruppe, beispielsweise Alkylen, Oxyalkylen, Polyoxyalkylen oder Hydroxyalkylen;

Ra, Rb und Rc sind unabhängig voneinander Alkyl, Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Alkoxyalkyl oder Alkoxyaryl mit jeweils bis zu 18 C-Atomen, wobei die Gesamtzahl der C-Atome in Ra, Rb und Rc vorzugsweise maximal 20 ist;

X ist ein übliches Gegenanion, hat die gleiche Bedeutung wie bei Formel (III) und ist vorzugsweise Chlorid. Eine kationische Cellulose wird unter der Bezeichnung Polymer JR von Amerchol vertrieben und hat die INCI-Bezeichnung Polyquaternium-10. Eine weitere kationische Cellulose trägt die INCI-Bezeichnung Polyquaternium-24 und wird unter dem Handelsnamen Polymer LM-200 von Amerchol vertrieben. Ein geeignetes kationisches Guarderivat wird unter der Handelsbezeichnung Jaguar® R vertrieben und hat die INCI-Bezeichnung Guar Hydroxy-propyltrimonium Chloride.

Besonders bevorzugte kationaktive Stoffe sind Chitosan, Chitosansalze und Chitosan-Derivate. Bei den erfindungsgemäß einzusetzenden Chitosanen handelt es sich um vollständig oder partiell deacetylierte Chitine. Zur Herstellung von Chitosan geht man vorzugsweise von dem in den Schalenresten von Krustentieren enthaltenem Chitin aus, welches als billiger und natürlicher Rohstoff in großen Mengen zur Verfügung steht. Das Molekulargewicht des Chitosans kann über ein breites Spektrum verteilt sein, beispielsweise von 20.000 bis ca. 5 Millionen g/mol. Geeignet ist beispielsweise ein niedermolekulares Chitosan mit einem Molekulargewicht von 30.000 bis 70.000 g/mol. Vorzugsweise liegt das Molekulargewicht jedoch über 100.000 g/mol, besonders bevorzugt von 200.000 bis 700.000 g/mol. Der Deacetylierungsgrad beträgt vorzugsweise 10 bis 99%, besonders bevorzugt 60 bis 99%.

Ein geeignetes Chitosan wird beispielsweise von der Firma Kyowa Oil&Fat,

Japan, unter dem Handelsnamen Flonac® vertrieben. Es hat ein Molekular-

WO 01/28506 PCT/EP00/10134

11

gewicht von 300.000 bis 700.000 g/mol und ist zu 70 bis 80% entacetyliert. Ein bevorzugtes Chitosansalz ist Chitosoniumpyrrolidoncarboxylat, welches beispielsweise unter der Bezeichnung Kytamer® PC von der Firma Amerchol, USA, vertrieben wird. Das enthaltene Chitosan hat ein Molekulargowicht von ca. 200.000 bis 300.000 g/mol und ist zu 70 bis 85% entacetyliert. Als Chitosanderivate kommen gusternierte, alkylierte oder bydroxyalkylierte Derivate.

200.000 bis 300.000 g/mol und ist zu 70 bis 85% entacetyliert. Als Chitosanderivate kommen quaternierte, alkylierte oder hydroxyalkylierte Derivate, beispielsweise Hydroxyethyl- oder Hydroxybutylchitosan in Betracht.

Die Chitosane oder Chitosanderivate liegen vorzugsweise in neutralisierter oder partiell neutralisierter Form vor. Der Neutralisationsgrad für das Chitosan oder das Chitosanderivat liegt vorzugsweise bei mindestens 50%, besonders bevorzugt zwischen 70 und 100%, bezogen auf die Anzahl der freien Basengruppen. Als Neutralisationsmittel können prinzipiell alle kosmetisch verträglichen anorganischen oder organischen Säuren verwendet werden wie z.B. Ameisensäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Pyrrolidoncarbonsäure, Salzsäure u.a., von denen die Pyrrolidoncarbonsäure besonders bevorzugt ist.

Weitere geeignete kationaktive, haarpflegende Verbindungen sind kationisch modifizierte Proteinderivate oder kationisch modifizierte Proteinhydrolysate und sind beispielsweise bekannt unter den INCI-Bezeichnungen Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Wheat Protein, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Silk, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Soy Protein oder Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Wheat, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Casein, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Collagen, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Rice Bran Protein, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Silk, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Soy Protein, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Vegetable Protein.

10

15

20

Geeignete kationisch derivatisierte Proteinhydrolysate sind Substanzmischungen, die beispielsweise durch Umsetzung von alkalisch, sauer oder enzymatisch hydrolysierten Proteinen mit Glycidyltrialkylammoniumsalzen oder 3-Halo-2-hydroxypropyltrialkylammoniumsalzen erhalten werden können. Proteine, die als Ausgangsstoffe für die Proteinhydrolysate dienen, können sowohl pflanzlicher als auch tierischer Herkunft sein. Übliche Ausgangsstoffe sind beispielsweise Keratin, Collagen, Elastin, Sojaprotein, Reisprotein, Milchprotein, Weizenprotein, Seidenprotein oder Mandelprotein. Durch die Hydrolyse entstehen Stoffmischungen mit Molmassen im Bereich von ca. 100 bis ca. 50.000. Übliche mittlere Molmassen liegen im Bereich von etwa 500 bis etwa 1000. Vorteilhafterweise enthalten die kationisch derivatisierten Proteinhydrolysate eine oder zwei lange C8- bis C22-Alkylketten und entsprechend zwei oder eine kurze C1- bis C4-Alkylketten. Verbindungen, die eine lange Alkylkette enthalten, sind bevorzugt.

Geeignete kationaktive Silikonverbindungen sind kationische Silikone, betainische Silikone oder aminosubstituierte Silikone und weisen entweder mindestens eine Aminogruppe oder mindestens eine Ammoniumgruppe auf. Geeignete Silikonpolymere mit Aminogruppen sind unter den INCI-Bezeichnungen Amodimethicone und Trimethylsilylamodimethicone bekannt. Hierbei handelt es sich um Polydimethylsiloxane mit Aminoalkylgruppen. Die Aminoalkylgruppen können seiten- oder endständig sein. Geeignete Aminosilikone sind solche der allgemeinen Formel (VI)

 $R^8R^9R^{10}Si-(OSiR^{11}R^{12})x-(OSiR^{13}Q)y-OSiR^{14}R^{15}R^{16}$ (VI)

25

30

20

10

15

R⁸, R⁹, R¹⁴ und R¹⁵ sind unabhängig voneinander gleich oder verschieden und bedeuten C1- bis C10-Alkyl, Phenyl, Hydroxy, Wasserstoff, C1- bis C10-Alkoxy oder Acetoxy, vorzugsweise C1-C4-Alkyl, besonders bevorzugt Methyl; R¹⁰ und R¹⁶ sind unabhängig voneinander gleich oder verschieden und bedeuten -(CH₂)_a-NH₂ mit a gleich 1 bis 6, C1- bis C10-Alkyl, Phenyl, Hydroxy, Wasserstoff,

25

C1- bis C10-Alkoxy oder Acetoxy, vorzugsweise C1-C4-Alkyl, besonders bevorzugt Methyl;

R¹¹, R¹² und R¹³ sind unabhängig voneinander gleich oder verschieden und bedeuten Wasserstoff, C1- bis C20-Kohlenwasserstoff, welcher O- und N-Atome enthalten kann, vorzugsweise C1- bis C10-Alkyl oder Phenyl, besonders bevorzugt C1- bis C4-Alkyl, insbesondere Methyl; Q bedeutet -A-NR¹⁷R¹⁸, oder -A-N⁺R¹⁷R¹⁸R¹⁹ wobei A für eine divalente C1- bis C20-Alkylenverbindungsgruppe steht, welche auch O- und N-Atome sowie OH-Gruppen enthalten kann, und R¹⁷, R¹⁸ und R¹⁹ unabhängig voneinander gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C1- bis C22-Kohlenwasserstoff, 10 vorzugsweise C1- bis C-4-Alkyl oder Phenyl bedeuten. Bevorzugte Reste für Q sind -(CH₂)₃-NH₂, -(CH₂)₃NHCH₂CH₂NH₂, -CH₂CH(CH₃)CH₂NHCH₂CH₂NH₂, -(CH₂)₃OCH₂CHOHCH₂NH₂ und -(CH₂)₃N(CH₂CH₂OH)₂, -(CH₂)₃-NH₃⁺ und -(CH₂)₃OCH₂CHOHCH₂N⁺(CH₃)₂R²⁰, wobei R²⁰ ein C1- bis C22-Alkylrest ist, der auch OH-Gruppen aufweisen kann; x bedeutet eine Zahl zwischen 1 und 10.000. vorzugsweise zwischen 1 und 1.000; y bedeutet eine Zahl zwischen 1 und 500, vorzugsweise zwischen 1 und 50.

Das Molekulargewicht der Aminosilikone liegt vorzugsweise zwischen 500 und 100.000. Der Aminanteil (meq/g) liegt vorzugsweise im Bereich von 0,05 bis 2,3, besonders bevorzugt von 0,1 bis 0,5.

Geeignete Silikonpolymere mit zwei endständigen quaternären Ammoniumgruppen sind unter der INCI-Bezeichnung Quaternium-80 bekannt. Hierbei handelt es sich um Dimethylsiloxane mit zwei endständigen Aminoalkylgruppen. Geeignete quaternäre Aminosilikone sind solche der allgemeinen Formel (VII)

$$R^{21}R^{22}R^{23}N^{4}-A-SiR^{8}R^{9}-(OSiR^{11}R^{12})_{n}-OSiR^{8}R^{9}-A-N^{4}R^{21}R^{22}R^{23}$$
 2X (VII)

A hat die gleiche Bedeutung wie oben bei Formel (VI) angegeben und ist vorzugsweise -(CH₂)₃OCH₂CHOHCH₂ in Kombination mit der Gruppe

15

20

25

30

N⁺(CH₃)₂R²⁰, wobei R²⁰ ein C1- bis C22-Alkylrest ist, der auch OH-Gruppen aufweisen kann;

R⁸, R⁹, R¹¹ und R¹² haben die gleiche Bedeutung wie oben bei Formel (VI) angegeben und sind vorzugsweise Methyl;

R²¹, R²², und R²³ bedeuten unabhängig voneinander C1-bis C22-Alkylreste, welche Hydroxygruppen enthalten können und wobei vorzugsweise mindestens einer der Reste mindestens 10 C-Atome aufweist und die übrigen Reste 1 bis 4 C-Atome aufweisen; n ist eine Zahl von 0 bis 200, vorzugsweise von 10 bis 100. Derartige diquaternäre Polydimethylsiloxane werden von der Firma Goldschmidt unter den Handelsnamen Abil[®] Quat 3270, 3272 und 3274 vertrieben.

Das nichtionische, silikonfreie Tensid (D) ist in einer Menge von vorzugsweise 0,01 bis 5, besonders bevorzugt von 0,1 bis 2, ganz besonders bevorzugt von 0,2 bis 1 Gew.% enthalten. Geeignete nichtionische Tenside sind beispielsweise die im "International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook", 7. Auflage, Band 2 im Abschnitt "Surfactants - Emulsifying Agents" aufgeführten nichtionischen Emulgatoren. Geeignete nichtionische Tenside sind vorzugsweise ausgewählt aus ethoxylierten Fettsäuren mit 10 bis 26 Kohlenstoffatomen, ethoxylierten einoder mehrwertigen Alkoholen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, ethoxylierten Fettalkoholen mit 10 bis 26 Kohlenstoffatomen, ethoxyliertem hydriertem oder nicht hydriertem Rizinusöl, Alkylpolyglucosiden, Glyceridalkoxylaten, Fettsäureglyceridpolyalkylenglykolethern oder Fettsäurepartialglyceridpolyalkylenglykolethern mit jeweils weniger als 30 Alkylenglykoleinheiten wie beispielsweise Polyethylenglykol(7)-glycerylcocoat, Polyglykolamiden, Fettsäurezuckerestern, ethoxylierten Fettsäurezuckerestern und Partialglyceriden. Der Ethoxylierungsgrad von ethoxylierten Tensiden beträgt üblicherweise von 1 bis 400, vorzugsweise 2 bis 200, besonders bevorzugt 3 bis 25. Bevorzugte nichtionische Tenside sind insbesondere Fettalkoholethoxylate. Geeignet sind z.B. Alkohole mit 10 bis 18. vorzugsweise 10 bis 16 C-Atomen und einem Ethoxylierungsgrad von vorzugsweise 2 bis 200, besonders bevorzugt von 3 bis 25. Vorzugsweise weisen die nichtionischen Tenside einen relativ hohen HLB-Wert von mindestens 9 auf.

15

.20

25

Der Wassergehalt beträgt von 15 bis 50 Gew.%, besonders bevorzugt von 15 bis 40 Gew.%, ganz besonders bevorzugt von 15 bis 39 Gew.%. Die wässrige Phase des erfindungsgemäßen Mittels enthält als Co-Lösungsmittel mindastens einen kosmetisch verträglichen mehrwertigen Alkohol. Geeignete mehrwertige Alkohole sind insbesondere solche mit 2 bis 4 C-Atomen wie z.B. Ethylenglykol oder Propylenglykol aber auch Sorbitol, von denen Glycerin besonders bevorzugt ist. Die mehrwertigen Alkohole werden vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 50 Gew.%, besonders bevorzugt von 10 bis 40 Gew.%, ganz besonders bevorzugt von 15 bis 39 Gew.% eingesetzt. Außerdem können noch die für kosmetische Zwecke üblicherweise verwendeten niederen einwertigen Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie z.B. Ethanol und Isopropanol enthalten sein.

Das erfindungsgemäße Mittel liegt vorzugsweise als Mikroemulsion vor. Zur Erzielung eines besonders klaren Produktes werden die Brechungsindices von Ölphase und wässriger Phase so eingestellt, daß sie im wesentlichen gleich groß sind. Das erfindungsgemäße Mittel zeichnet sich besonders durch seine Klarheit und Transparenz aus. Daher wird das Mittel vorteilhafterweise auch in eine optisch ansprechende Verpackung aus durchsichtigem oder durchscheinendem Material abgefüllt. Als Verpackungsmaterial kommen insbesondere Glas und durchsichtige oder durchscheinende Kunststoffe wie z.B. Polyethylenterephtalat in Betracht.

Das erfindungsgemäße Mittel enthält zur Erhöhung der Emulsionsstabilität wasserlösliche Elektrolyte wie z.B. Natriumchlorid oder Natriumsulfat. Die Elektrolyte werden vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 5, besonders bevorzugt von 0,1 bis 4, ganz besonders bevorzugt von 0,5 bis 1,5 Gew.% eingesetzt.

Das erfindungsgemäße Mittel liegt vorzugsweise in einem sauren pH-Bereich vor, beispielsweise von 2,0 bis 6,0. Besonders bevorzugt ist der pH-Bereich zwischen

15

20

3,5 und 4,5. Der pH-Wert kann durch geeignete organische oder anorganische Säuren eingestellt werden, beispielsweise durch Ameisensäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Pyrrolidoncarbonsäure, Zitronensäure, Milchsäure, Schwefelsäure, Essigsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Glyoxylsäure u.a..

Das erfindungsgemäße Mittel kann darüber hinaus die für Haarbehandlungsmittel üblichen Zusatzbestandteile enthalten, zum Beispiel festigende oder nicht festigende nichtionische, anionische, kationische, zwitterionische oder amphotere Polymere sowie deren Kombination in einer Menge von vorzugsweise 0.01 bis 10 Gew. %, wobei die Polymere synthetischen oder natürlichen Ursprungs sein können; Parfümöle in einer Menge von vorzugsweise 0,01 bis 5 Gew. %; weitere Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen. amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen in einer Menge von vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew. %; Feuchthaltemittel; Konservierungsmittel. bakterizide und fungizide Wirkstoffe wie zum Beispiel 2,4,4-Trichlor-2-hydroxydiphenylether, Parabene oder Methylchlorisothiazolinon, in einer Menge von 0,01 bis 1,0 Gewichtsprozent; Puffersubstanzen, wie beispielsweise Natriumcitrat oder Natriumphosphat, in einer Menge von 0,1 bis 1,0 Gewichtsprozent; Anfärbestoffe, wie zum Beispiel Fluorescein Natriumsalz, in einer Menge von etwa 0,1 bis 1,0 Gewichtsprozent; Pflegestoffe, wie zum Beispiel Pflanzen- und Kräuterextrakte. Protein- und Seidenhydrolysate, Lanolinderivate, in einer Menge von 0,1 bis 5 Gewichtsprozent; Lichtschutzmittel, Antioxidantien, Radikalfänger. Antischuppenwirkstoffe, Fettalkohole, Glanzgeber, Vitamine und rückfettende Agenzien in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.%.

Das Mittel kann als Lotion oder als verdickte Lotion mit unterschiedlichen Viskositäten oder in Form eines hochviskosen oder fließfähigen Gels bzw. als Flüssiggel vorliegen.

WO 01/28506 PCT/EP00/10134

17

Liegt es in niedrigviskoser Form vor, so kann es zur Erreichung einer besonders guten Verteilbarkeit auf dem Haar auch versprüht werden. Das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel liegt dann in Kombination mit einer geeigneten mechanisch betriebenen Sprünvorrichtung vor. Unter mechanischen Sprühvorrichtungen sind solche Vorrichtungen zu verstehen, welche das Versprühen einer Flüssigkeit ohne Verwendung eines Treibmittels ermöglichen. Als geeignete mechanische Sprühvorrichtung kann z.B. eine Sprühpumpe oder ein mit einem Sprühventil versehener elastischer Behälter, in dem das erfindungsgemäße kosmetische Mittel unter Druck abgefüllt wird, wobei sich der elastische Behälter ausdehnt und aus dem das Mittel infolge der Kontraktion des elastischen Behälters bei Öffnen des Sprühventils kontinuierlich abgegeben wird, verwendet werden.

Das Mittel kann sowohl als Rinse-off als auch als Leave-on Produkt angewendet werden. Eine typische Anwendungsweise als Rinse-off Produkt besteht darin, dass eine für den gewünschten Konditioniereffekt ausreichende Menge nach der Haarwäsche in oder auf dem nassen oder feuchten, handtuchgetrockneten Haar verteilt wird. Die anzuwendende Menge hängt von der Haarfülle ab und beträgt typischerweise 1 bis 25 g, vorzugsweise 3 bis 10 g. Nach einer ausreichenden Einwirkzeit von beispielsweise 1 bis 15 Minuten wird das Haar ausgespült. Falls nur ein leichter Konditioniereffekt angestrebt wird, kann auch unmittelbar ausgespült werden. Anschließend wird das Haar gegebenenfalls durchgekämmt oder zur Frisur geformt und getrocknet. Bei Anwendung als Leave-on Produkt werden vorzugsweise 0,5 bis 3 g des Produktes in das trockene Haar eingearbeitet. Dabei werden die Kutikula geglättet, unerwünschte Kräuselungen entfernt und dem Haar Glanz, Frisierbarkeit, Kontrolle und Struktur verliehen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern.

15

20

Beispiel 1: Klares Haarkonditioniermittel 16,0 g Cyclomethicone (Dow Corning 345) 6,0 g Dow Corning 3225C (Dimethicone Copolyol, 10%ig in Cyclomethicone) Phenyltrimethicone (Dow Corning Fluid 556) 0,75 gDimethicone (Dow Corning 200, 500 cps) 1,0 g 0,5 g Dimethicone (Dow Corning 200, 60000 cps) 0,5 gDow Corning 1401 (Dimethiconol, 13%ig in Cyclomethicone) Trimethylsilylamodimethicone (Dow Corning Q2-8220) 0,5 g Cetyltrimethylammoniumchlorid 1,0 g Cremophor RH410 (PEG-40 hydrogenated castor oil) 0,5 g10 0,8 g Natriumchlorid 0,1gZitronensäure Parfüm, Konservierungsmittel q.s. 34,0 g Glycerin ad 100 g Wasser 15 Beispiel 2: Klares Haarkonditioniermittel Cyclomethicone (Dow Corning 345) 7,0 g 10,0 g Dow Corning 3225C (Dimethicone Copolyol, 10%ig in Cyclomethicone) 0,75 g Phenyltrimethicone (Dow Corning Fluid 556) 20 0,75 g Dimethicone (Dow Corning 200, 1000 cps) 0,5 g SF 1214 (Silikon Gum, 15%ig in Cyclomethicone, General Electric) 0,5 g Dow Corning 2-8194 (24% Amodimethicone, 7% Cetyltrimethylammoniumchlorid, 8% Trideceth-12, 2% Cyclomethicone in Wasser)

Cremophor RH410 (PEG-40 hydrogenated castor oil)

1.0 g Natriumchlorid

0,5 g

0,1 g Zitronensäure

37,1 g Glycerin

ad 100 g Wasser

	Beispiel	3: Klares Haarkonditioniermittel
	16,0 g	Cyclomethicone (Dow Corning 344)
	6,0 g	Dow Corning 3225C (Dimethicone Copolyol, 10%ig in Cyclomethicone)
	1,0 g	2-Hydroxyethyl-2-hydroxy-3-(trimethylammonio)propylether-cellulose
5		Chlorid (Polyquaternium-10, Polymer JR 400)
	1,0 g	Polyoxyethylen(20)sorbitanmonolaurat (Polysorbate 20, Tween® 20)
	0,8 g	Natriumchlorid
	37,2 g	Glycerin
	ad 100 g	Wasser
10		
	Beispiel	4: Klares Haarkonditioniermittel
	16,0 g	Cyclomethicone (Dow Corning 344)
	6,0 g	Dow Corning 3225C (Dimethicone Copolyol, 10%ig in Cyclomethicone)
	2,0 g	Gafquat® 755N (Polyquaternium-11, Vinylpyrrolidon/Dimethylamino-
15		ethylmethacrylat Methosulfat Copolymer, 20%ig in Wasser)
	1,0 g	Polyoxyethylen(20)sorbitanmonolaurat (Polysorbate 20, Tween® 20)
	0,8 g	Natriumchlorid
	37,2 g	Glycerin
	ad 100 g	Wasser
20		
	Beispiel	5: Klares Haarkonditioniermittel
	16,0 g	Cyclomethicone (Dow Corning 344)
	6,0 g	Dow Corning 3225C (Dimethicone Copolyol, 10%ig in Cyclomethicone)
	0,3 g	Hydroxypropyl-guar-hydroxypropyltrimoniumchlorid (Jaguar® C162)
25	1,0 g	Polyoxyethylen(20)sorbitanmonolaurat (Polysorbate 20, Tween® 20)
	0,8 g	Natriumchlorid
	37,9 g	Glycerin
	ad 100 g	Wasser

Beispiel 6: Klares Haarkonditioniermittel

16,0 g	Cyclomethicone (Dow Corning 344)
6,0 g	Dow Corning 3225C (Dimethicone Copolyol, 10%ig in Cyclomethicone)
3,0 g	Luviquat® Care (Polyquaternium-44, 3-Methyl-1-vinyl-1H-imidazolium-
	methylsulfat/Vinylpyrrolidon Copolymer, 7%ig in Wasser)
1,0 g	Polyoxyethylen(20)sorbitanmonolaurat (Polysorbate 20, Tween® 20)
0,8 g	Natriumchlorid
36,2 g	Glycerin
ad 100 g	Wasser

10

Patentansprüche

- Optisch klares, transparentes oder durchscheinendes Haarkonditioniermittel in Form einer Wasser-in-Silikonöl Emulsion mit einem Gehalt an
 - (A) mindestens einem Silikontensid, ausgewählt aus Siloxan/Polyoxyalkylen Copolymeren,
 - (B) mindestens einer, in dem Mittel in flüssiger Form vorliegenden hydrophoben, nicht-tensidischen Silikonverbindung,
 - (C) mindestens einer ein basisches oder kationisches Stickstoffatom enthaltenden haarkonditionierenden Verbindung,
 - (D) mindestens einem nichtionischen, silikonfreien Tensid,
 - (E) 15 bis 50 Gew. % Wasser,
 - (F) 15 bis 50 Gew.% mindestens eines mehrwertigen Alkohols und
 - (G) mindestens einem Elektrolyt.

15

20

25

30

10

- 2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um eine Mikroemulsion handelt.
- Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Brechungsindices von Ölphase und wässriger Phase im wesentlichen gleich groß sind.
 - 4. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die hydrophobe, nicht-tensidische Silikonverbindung (B) ausgewählt ist aus cyclischen Polydimethylsiloxanen, linearen Polydimethylsiloxanen, Polydiethylsiloxanen, phenylsubstituierten Siloxanen, Polymethylphenylsiloxanen, hydroxysubstituierten Siloxanen oder deren Gemischen.
 - 5. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens zwei hydrophobe, nicht-tensidische Silikonverbindungen (B) enthält, wobei die eine niedermolekular und leicht flüchtig und die andere hochmolekular und schwerflüchtig oder nichtflüchtig ist.

10

15

20

25

30

- 6. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die haarkonditionierende Verbindung (C) ausgewählt ist aus kationischen Tensiden, Polymeren mit kationischen oder kationisierbaren Gruppen, kationisch derivatisierten Proteinen oder Proteinhydrolysaten, Betain, und stickstoffhaltigen Silikonverbindungen.
- 7. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens zwei haarkonditionierende Verbindungen (C) enthält, wobei die eine ein kationisches, silikonfreies Tensid und die andere eine stickstoffhaltige Silikonverbindung ist.
- 8. Mittel nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass das kationische Tensid ausgewählt ist aus Verbindungen der allgemeinen Formel (III)

 $-N^{(+)}R^1R^2R^3R^4 X^{(-)}$ (III)

- wobei R1 bis R4 unabhängig voneinander aliphatische Gruppen, aromatische Gruppen, Alkoxygruppen, Polyoxyalkylengruppen, Alkylamidogruppen, Hydroxyalkylgruppen, Arylgruppen oder Alkarylgruppen mit jeweils 1 bis 22 C-Atomen bedeuten, wobei mindestens einer der Reste R1 bis R4 mindestens 8 C-Atome aufweist und X⁽⁻⁾ ein kosmetisch verträgliches Anion darstellt.
- Mittel nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die stickstoffhaltige Silikonverbindung ausgewählt ist aus kationischen Silikonverbindungen, betainischen Silikonverbindungen und aminosubstituierten Silikonverbindungen.
- 10. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das nichtionische, silikonfreie Tensid (D) ausgewählt ist aus ethoxylierten Fettsäuren mit 10 bis 26 C-Atomen, ethoxylierten ein- oder mehrwertigen Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen, ethoxylierten Fettalkoholen mit 10 bis 26 C-Atomen, ethoxylierten hydrierten oder nicht hydrierten Rizinusöl, Alkylpoly-

glucosiden, Glyceridalkoxylaten, Fettsäureglyceridpolyalkylenglykolethern oder Fettsäurepartialglyceridpolyalkylenglykolethern, Polyglykolamiden, Fettsäurezuckerestern, ethoxylierten Fettsäurezuckerestern und Partialglycenden.

5

- 11. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Silikontensid (A) in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.% vorliegt.
- 12. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
 dass die hydrophobe, nicht-tensidische Silikonverbindung (B) in einer Menge von 5 bis 30 Gew.% vorliegt.
 - 13. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die haarkonditionierende Verbindung (C) in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.% vorliegt.
 - 14. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das nichtionische, silikonfreie Tensid (D) in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.% vorliegt.

20

- 15. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in der wässrigen Phase mindestens eine Säure enthalten ist.
- 16. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
 dass es in einer durchsichtigen oder durchscheinenden Verpackung vorliegt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ternational Application No PCT/EP 00/10134

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 A61K7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 $\,$ A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

Category •	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 847 748 A (WELLA AG) 17 June 1998 (1998-06-17) abstract	
A	US 4 906 459 A (COBB DANIEL S ET AL) 6 March 1990 (1990-03-06) example 2	
A	EP 0 327 345 A (BEECHAM GROUP PLC) 9 August 1989 (1989-08-09) example 5	
Α .	DE 195 18 449 A (GEN ELECTRIC) 30 November 1995 (1995-11-30) example 42	
A	FR 2 683 453 A (SAINT LAURENT PARFUMS YVES) 14 May 1993 (1993-05-14)	
	-/	

Further documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed in annex.
Special categories of cited documents: 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance 'E' earlier document but published on or after the international filing date 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	 *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family
Date of the actual completion of the International search	Date of mailing of the international search report
12 March 2001	16/03/2001
Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016	Stienon, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ternational Application No
PCT/EP 00/10134

Continuation) ODCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT INSPORT Claims of occument, with indication-where appropriate, of the relevant passages P O 407 089 A (UNILEVER PLC; UNILEVER NV (NL)) 9 January 1991 (1991–01–09) abstract EP O 490 582 A (UNILEVER PLC; UNILEVER NV (NL)) 17 Juniar 1992 (1992–03–17) claims 1–15			PCT/EP 00	7/10134
EP 0 407 089 A (UNILEVER PLC; UNILEVER NV (NL)) 9 January 1991 (1991-01-09) abstract EP 0 490 582 A (UNILEVER PLC; UNILEVER NV (NL)) 17 June 1992 (1992-08-17) claims 1-15				
abstract EP 0 490 582 A (UNILEVER PLC ; UNILEVER NV (NL)) 17 June 1932 (1992-05-17) claims 1-15	ategory °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages		Relevant to claim No.
(RL)) 17 June 1992 (1992-05-17) claims 1-15		EP 0 407 089 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 9 January 1991 (1991-01-09) abstract	***************************************	
		(NL)) 17 June 1992 (1992-05-17)		
·				
·		,		·
				·
·				
·				
·				
·				
·		.·		
·				
·				
·				Ð
			*	
	!			a.
			•	
	.			
l .				

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

ernational Application No PCT/EP 00/10134

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0847748 A	17-06-1998	DE	19652154 A	18-06-1998
		BR	9705680 A	06-04-1999
		JP	10175825 A	30-06-1998
US 4906459 A	06-03-1990	AU	629182 B	01-10-1992
	00 00 1990	AU	2409588 A	27-04-1989
		CA	1327526 A	08-03-1994
		EP	0313307 A	26-04-1989
•	•	JР	2072110 A	12-03-1990
		MX	169940 B	02-08-1993
EP 0327345 A	09-08-1989	. AT	96014 T	15-11-1993
LI 0327343 A	09-00-1909	AU	2954289 A	10-08-1989
		DE	68909963 D	25-11-1993
	•	DE	68909963 T	24-02-1994
	•	DK	48789 A	05-08-1989
		ES	2060748 T	01-12-1994
•		JP	1308218 A	12-12-1989
		NZ	227843 A	21-12-1989
•		PH	25284 A	30-04-1991
		PT	89596 A	04-10-1989
		ZÁ	8900821 A	27-12-1989
		ZM	889 A	30-06-1989
•		ZW	1389 A	18-10-1989
DE 19518449 A	30-11-1995	US	5683625 A	04-11-1997
- - - · · · -,·		US	5578298 A	26-11-1996
		FR	2720401 A	01-12-1995
•		GB	2289686 A,B	29-11-1995
		JP	8059994 A	05-03-1996
FR 2683453 A	14-05-1993	NONE		
-			06471 T	15-03-1993
EP 0407089 A	09-01-1991	AT	86471 T	
EP 0407089 A	09-01-1991	AU	623790 B	21-05-1992
EP 0407089 A	09-01-1991	AU AU	623790 B 5794490 A	21-05-1992 03-01-1991
EP 0407089 A	09-01-1991	AU AU BR	623790 B 5794490 A 9003067 A	21-05-1992 03-01-1991 27-08-1991
EP 0407089 A	09-01-1991	AU AU BR CA	623790 B 5794490 A 9003067 A 2019890 A	21-05-1992 03-01-1991 27-08-1991 29-12-1990
EP 0407089 A	09-01-1991	AU AU BR CA DE	623790 B 5794490 A 9003067 A 2019890 A 69001049 D	21-05-1992 03-01-1991 27-08-1991 29-12-1990 15-04-1993
EP 0407089 A	09-01-1991	AU AU BR CA DE DE	623790 B 5794490 A 9003067 A 2019890 A 69001049 D 69001049 T	21-05-1992 03-01-1991 27-08-1991 29-12-1990 15-04-1993 17-06-1993
EP 0407089 A	09-01-1991	AU AU BR CA DE DE DK	623790 B 5794490 A 9003067 A 2019890 A 69001049 D 69001049 T 407089 T	21-05-1992 03-01-1991 27-08-1991 29-12-1990 15-04-1993 17-06-1993 07-06-1993
EP 0407089 A	09-01-1991	AU BR CA DE DE DK ES	623790 B 5794490 A 9003067 A 2019890 A 69001049 D 69001049 T 407089 T 2054253 T	21-05-1992 03-01-1991 27-08-1991 29-12-1990 15-04-1993 17-06-1993 07-06-1993 01-08-1994
EP 0407089 A	09-01-1991	AU BR CA DE DK ES IN	623790 B 5794490 A 9003067 A 2019890 A 69001049 D 69001049 T 407089 T 2054253 T 171186 A	21-05-1992 03-01-1991 27-08-1991 29-12-1990 15-04-1993 17-06-1993 07-06-1993 01-08-1994 15-08-1992
EP 0407089 A	09-01-1991	AU BR CA DE DK ES IN JP	623790 B 5794490 A 9003067 A 2019890 A 69001049 D 69001049 T 407089 T 2054253 T 171186 A 3044309 A	21-05-1992 03-01-1991 27-08-1991 29-12-1990 15-04-1993 17-06-1993 07-06-1993 01-08-1994 15-08-1992 26-02-1991
EP 0407089 A	09-01-1991	AU BR CA DE DK ES IN JP	623790 B 5794490 A 9003067 A 2019890 A 69001049 D 69001049 T 407089 T 2054253 T 171186 A 3044309 A 6025051 B	21-05-1992 03-01-1991 27-08-1991 29-12-1990 15-04-1993 17-06-1993 07-06-1993 01-08-1994 15-08-1992 26-02-1991 06-04-1994
EP 0407089 A	09-01-1991	AU BR CA DE DK ES IN JP	623790 B 5794490 A 9003067 A 2019890 A 69001049 D 69001049 T 407089 T 2054253 T 171186 A 3044309 A	21-05-1992 03-01-1991 27-08-1991 29-12-1990 15-04-1993 17-06-1993 07-06-1993 01-08-1994 15-08-1992 26-02-1991
	ē	AU AU BR CA DE DK ES IN JP US ZA	623790 B 5794490 A 9003067 A 2019890 A 69001049 D 69001049 T 407089 T 2054253 T 171186 A 3044309 A 6025051 B 5216033 A 9005113 A	21-05-1992 03-01-1991 27-08-1991 29-12-1990 15-04-1993 07-06-1993 01-08-1994 15-08-1992 26-02-1991 06-04-1994 01-06-1993 26-02-1992
EP 0407089 A EP 0490582 A	09-01-1991 	AU AU BR CA DE DK ES IN JP JP US ZA	623790 B 5794490 A 9003067 A 2019890 A 69001049 D 69001049 T 407089 T 2054253 T 171186 A 3044309 A 6025051 B 5216033 A 9005113 A	21-05-1992 03-01-1991 27-08-1991 29-12-1990 15-04-1993 07-06-1993 01-08-1994 15-08-1992 26-02-1991 06-04-1994 01-06-1993 26-02-1992
	ē	AU AU BR CA DE DK ES IN JP JP US ZA	623790 B 5794490 A 9003067 A 2019890 A 69001049 D 69001049 T 407089 T 2054253 T 171186 A 3044309 A 6025051 B 5216033 A 9005113 A	21-05-1992 03-01-1991 27-08-1991 29-12-1990 15-04-1993 07-06-1993 01-08-1994 15-08-1992 26-02-1991 06-04-1994 01-06-1993 26-02-1992
	ē	AU BR CA DE DK ES IN JP US ZA AU AU BR	623790 B 5794490 A 9003067 A 2019890 A 69001049 D 69001049 T 407089 T 2054253 T 171186 A 3044309 A 6025051 B 5216033 A 9005113 A 644245 B 8837791 A 9105287 A	21-05-1992 03-01-1991 27-08-1991 29-12-1990 15-04-1993 07-06-1993 01-08-1994 15-08-1992 26-02-1991 06-04-1994 01-06-1993 26-02-1992
	ē	AU AU BR CA DE DK ES IN JP JP US ZA	623790 B 5794490 A 9003067 A 2019890 A 69001049 D 69001049 T 407089 T 2054253 T 171186 A 3044309 A 6025051 B 5216033 A 9005113 A	21-05-1992 03-01-1991 27-08-1991 29-12-1990 15-04-1993 07-06-1993 01-08-1994 15-08-1992 26-02-1991 06-04-1994 01-06-1993 26-02-1992

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ternationales Aktenzeichen PCT/EP 00/10134

a. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 A61K7/06

Nach der Internationalen Palentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchlerter Mindestprütstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) $IPK \ 7 \qquad A61K$

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evil. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

ategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 847 748 A (WELLA AG) 17. Juni 1998 (1998-06-17) Zusammenfassung	
A	US 4 906 459 A (COBB DANIEL S ET AL) 6. Mārz 1990 (1990-03-06) Beispiel 2	
A	EP 0 327 345 A (BEECHAM GROUP PLC) 9. August 1989 (1989-08-09) Beispiel 5	
A	DE 195 18 449 A (GEN ELECTRIC) 30. November 1995 (1995-11-30) Beispiel 42	• .
A	FR 2 683 453 A (SAINT LAURENT PARFUMS YVES) 14. Mai 1993 (1993-05-14)/	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie
ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	 'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erlindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist 'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann aßen aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden 'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist '&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche 12. März 2001 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts 16/03/2001 Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016	Stienon, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

lernationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/10134

·	ing) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	Betr. Anspruch Nr.	
Kalegone* Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr.			
1	EP 0 407 089 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 9. Januar 1991 (1991-01-09) Zusammenfassung		
4	EP 0 490 582 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 17. Juni 1992 (1992-06-17) Ansprüche 1-15		
	*		
	*		
		. a	
٠	*		
	· ·		
•			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

emationales Aktenzeichen PCT/EP 00/10134

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		lied(er) der entfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0847748 A	17-06-1998	BR	19652154 A 9705680 A 10175825 A	18-06-1998 06-04-1999 30-06-1998
US 4906459 A	06-03-1990	AU AU CA EP JP MX	629182 B 2409588 A 1327526 A 0313307 A 2072110 A 169940 B	01-10-1992 27-04-1989 08-03-1994 26-04-1989 12-03-1990 02-08-1993
EP 0327345 A	09-08-1989		96014 T 2954289 A 68909963 D 68909963 T 48789 A 2060748 T 1308218 A 227843 A 25284 A 89596 A 8900821 A 889 A 1389 A	15-11-1993 10-08-1989 25-11-1993 24-02-1994 05-08-1989 01-12-1994 12-12-1989 21-12-1989 30-04-1991 04-10-1989 27-12-1989 30-06-1989 18-10-1989
DE 19518449 A	30-11-1995	US US FR GB JP	5683625 A 5578298 A 2720401 A 2289686 A,B 8059994 A	04-11-1997 26-11-1996 01-12-1995 29-11-1995 05-03-1996
FR 2683453 A	14-05-1993	KEINE		
EP 0407089 A	09-01-1991		86471 T 623790 B 5794490 A 9003067 A 2019890 A 69001049 D 69001049 T 407089 T 2054253 T 171186 A 3044309 A 6025051 B 5216033 A 9005113 A	15-03-1993 21-05-1992 03-01-1991 27-08-1991 29-12-1990 15-04-1993 17-06-1993 07-06-1993 01-08-1994 15-08-1992 26-02-1991 06-04-1994 01-06-1993 26-02-1992
EP 0490582 A	17-06-1992	AU AU BR CA JP ZA	644245 B 8837791 A 9105287 A 2056859 A 4290812 A 9109613 A	02-12-1993 11-06-1992 18-08-1992 08-06-1992 15-10-1992 07-06-1993

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
FADED TEXT OR DRAWING
BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.